

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-182190

(43)公開日 平成10年(1998)7月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34	Z
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	
	5/24		5/24
G 0 2 B 1/11		G 0 9 F 9/00	3 1 8 Z
G 0 9 F 9/00	3 1 8	H 0 1 B 1/22	B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平8-338337

(22)出願日 平成8年(1996)12月18日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72)発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

(54)【発明の名称】 透明黒色性導電膜

(57)【要約】

【課題】 ブラウン管表面に、可視光最低反射率が1 % 以下、ヘーズが1 %以下、全可視光線透過率が60%以上で、表面抵抗が最高で $10^9 \Omega/\square$ 台と低く、厳しい電磁波シールド性の要求を満たしうる透明黒色性導電膜を形成して、外部映像の映り込みによる視認性低下の防止、コントラストの向上、電磁波漏洩の防止を図る。

【解決手段】 皮膜が、アコキシシランから形成されたシリカ質マトリックス中に、いずれも平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の金属微粉末と黒色粉末(例、チタンブラック)とを含有する下層と、その上に設けたシリカ質の上層とからなる2層構造を有する。下層形成用の塗料中にアルコキシチタンまたはチタンカップリング剤を少量含有させてもよい。

【0010】本発明の目的は、高水準の電磁波シールド効果を発揮するように低抵抗化され、しかもブラウン管の視認性を阻害しない透明性と低ヘーズ値を保持し、ブラウン管に高コントラストと外部映像の映り込み防止機能を付与することができる低反射性を備えた、透明黒色性導電膜を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ブラウン管の電磁波シールド性に対する最近の厳しい規格を考慮すると、透明導電膜に使用する導電性粉末として、AT10 OやITOといった半導体性の無機微粉末ではなく、より導電性が高い金属微粉末の使用が望ましいとの結論に達し、さらに検討を進めた結果、金属微粉末と黒色粉末とを含有する下層の透明導電膜にシリカ質の低屈折率の上層皮膜を設けた2層膜により上記目的を達成することができることを見出した。

【0012】ここに、本発明は、透明基体の表面に設けたシリカ質マトリックス中に金属微粉末と黒色粉末とを含有する下層と、その上に設けたシリカ質の上層とからなる、低反射性、高コントラスト性、電磁波シールド性を備えた透明黒色性導電膜である。好適態様にあつては、上記黒色粉末はチタンブラックであり、上記透明基体はブラウン管の画像表示部である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の透明黒色性導電膜を形成する透明基体は特に制限されず、低反射性と電磁波シールド性を付与することが望ましい任意の透明基体でよい。代表的な透明基体はガラスであるが、透明プラスチック等の基体上に本発明の透明黒色性導電膜を形成することもできる。

【0014】前述したように、低反射性と電磁波シールド性の付与が特に求められている透明基体は、TVやコンピュータ等の表示装置として使用されるブラウン管のフロントパネルである。本発明の透明黒色性導電膜は、低反射性と電磁波シールド性(低抵抗)に加えて、コントラスト性が高いという特徴を持つ。従って、この導電膜をブラウン管フロントパネルのガラス表面に形成すると、画像の色調を良好に保持したまま、健康に有害でコンピュータの誤動作の原因ともなる電磁波の漏洩と、ほこりの付着と、視認性を悪化させる映り込みとを防止ないし低減でき、画像のコントラストを高くすることができる。また、ヘーズも良好であり、必要以上に画像を暗くすることもない。

【0015】本発明の透明黒色性導電膜は、シリカ質マトリックス中に導電性粉末を含有する下層と、粉末を含有しないシリカ質の上層とからなる2層膜である。下層は金属微粉末と黒色粉末とを密に含有する導電層であるため屈折率が高いのに対し、上層は低屈折率である。この2層膜構成により、本発明の透明黒色性導電膜は、低反射性、低抵抗、高コントラスト性という特性を有し、上

記の機能を発揮することができる。

【0016】本発明の透明黒色性導電膜において、下層の導電層のシリカ質マトリックスと、シリカ質の上層は、いずれもアルコキシシラン(より広義には、加水分解性シラン化合物)から形成することができる。

【0017】アルコキシシランとしては、少なくとも1個、好ましくは2個以上、さらに好ましくは3個以上のアルコキシ基を有する任意の1種または2種以上のシラン化合物が使用できる。加水分解性の基としてハロゲン含有するハロシラン類も、アルコキシシランと一緒に、またはアルコキシシランに代えて使用することができる。

【0018】アルコキシシランの具体例としては、テトラエトキシシラン(=エチルシリケート)、テトラプロポキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、クロロトリメトキシシラン、各種のシランカップリング剤(例、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン)などが挙げられる。好ましいのは、最も安価で容易に加水分解するエチルシリケートである。

【0019】アルコキシシランからなる皮膜は、加水分解を受けるとアルコールが脱離し、生成したOH基同士が縮合して、シリカゾルになる。このゾルを加熱して焼付けると、縮合がさらに進んで最終的に硬質のシリカ(SiO_2)皮膜になる。従って、アルコキシシランは、無機皮膜形成剤としてシリカ質皮膜を形成するのに利用できる。粉末と一緒に皮膜化した場合には、粉末を結合する無機バインダーとして機能して、皮膜のマトリックスを構成することになる。なお、ハロシランも加水分解により同様に最終的にシリカ皮膜を形成できるが、以下ではアルコキシシランを使用するものとして説明する。

【0020】下層導電層

本発明の透明黒色性導電膜の下層導電層は、シリカ質マトリックス中に金属微粉末と黒色粉末とを含有する。シリカ質マトリックスは、前述したように、アルコキシシランから形成することができる。

【0021】金属微粉末としては、アルコキシシランの皮膜形成性に悪影響を及ぼさない限り、任意の金属もしくは合金の粉末、または金属および/もしくは合金粉末の混合物が使用できる。金属微粉末の材質として好ましいのは、Fe、Co、Ni、Cr、W、Al、In、Zn、Pb、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Cu、Pt、AgおよびAuよりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の金属、ならびに/ま

り、浸透しきれなかったアルコキシシランは上層のシリカ質皮膜を形成し、本発明の2層構造の透明黒色性導電膜が得られる。

【0033】この第2の方法では、最初にバインダーのない状態で粉末を皮膜化するため、導電性の金属微粉末の粒子同士が、間にシリカを介在させずに直接接触するので、電子パス構造が形成され易く、低抵抗化に有効である。また、時間とエネルギーコストのかかる焼付け工程が1回で済むので、製造工程が単純化される。

【0034】第1の方法：第1の方法では、下層の導電層の形成に用いる塗料は、アルコキシシランの溶液に、金属微粉末と黒色粉末とを分散させることにより調製される。この粉末の分散は、塗料の製造に一般に使用される慣用手段により達成できる。アルコキシシランの量は、 SiO_2 換算で、金属微粉末と黒色粉末の合計量100重量部に対して1～18重量部の範囲内が好ましい。

【0035】溶媒は、アルコキシシランを溶解することができれば特に制限されないが、好ましい溶媒は、1種もしくは2種以上のアルコールまたはアルコールと他の相溶性有機溶媒および／もしくは水との混合溶媒からなるアルコール性溶媒である。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどの1価アルコールのほか、2-メトキシエタノールなどのアルコキシアルコールも単独で、または1価アルコールと混合して使用できる。

【0036】アルコキシシランは予め加水分解させて、塗料に使用することもできる。それにより、塗布後の焼付けを短時間で完了させることができる。この場合の加水分解は、反応を促進させるため、酸触媒（例、塩酸などの無機酸、またはp-トルエンスルホン酸などの有機酸）と水の存在下で行うことが好ましい。アルコキシシランの加水分解は、室温ないし加熱下で行うことができ、好ましい反応温度は20～80℃の範囲内である。

【0037】好適態様にあつては、この塗料はさらに、アルコキシチタン（これも加水分解物であってもよい）およびチタンカップリング剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のチタン化合物を含有する。このチタン化合物は膜補強剤として作用し、下層の導電層における金

属微粉末および黒色粉末の粒子間の結合性を均一化し、安定した再現性に優れた低抵抗化を確保するのに効果がある。

【0038】このチタン化合物は、これを使用する場合、金属微粉末と黒色粉末との合計量に対して0.1～5重量%、好ましくは0.2～2重量%の量で使用するのがよい。0.1重量%未満では上記の効果を得ることができず、5重量%を超えると、粉末粒子間における電子パスが阻害されて、導電性が低下する。

【0039】本発明で使用できるアルコキシチタンの例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラステアロキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、ならびにジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジヒドロキシ・ビス(ラクタト)チタン、チタン-1-イソプロポキシオクチレングリコレート等のトリ、ジもしくはモノアルコキシチタンが挙げられる。好ましいのはテトラアルコキシチタンである。アルコキシチタンはその加水分解物として使用することもできる。アルコキシチタンの加水分解は、アルコキシシランの加水分解と同様に実施できる。

【0040】一方、チタンカップリング剤の例には、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、トリス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネートなどがある。好ましいチタンカップリング剤は、次の構造式(1)～(8)で示されるものである。

【0041】

【化1】

11

分散させることができれば特に制限されず、有機溶媒および水から選んだ1種もしくは2種以上の溶媒でよい。使用可能な有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類などが挙げられる。

【0050】第2の方法でも、好ましい溶媒はアルコール性溶媒、即ち1種もしくは2種以上のアルコール、またはアルコールと他の有機溶媒（上記のケトン系溶媒が好ましい）および/または水を混合した混合溶媒である。

【0051】溶媒、特にアルコール性溶媒には、少なくとも1種のアルコキシエタノールまたはβ-ジケトンを含ませることが好ましい。アルコキシエタノールおよびβ-ジケトンは、導電性微粉末粒子間の結合を強化する作用があり、下層導電層形成用のバインダーを含有しない塗料の成膜性を高める。それにより、成膜精度が向上し、表面がより平滑になって、ヘーズや反射率が低下した下層の導電層が得られる。

【0052】アルコキシエタノールの例としては、2-メトキシエタノール、2-(メトキシエトキシ)エタノール、2-エトキシエタノール、2-(n-, iso-)プロポキシエタノール、2-(n-, iso-, tert-)ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-(n-, iso-)プロポキシ-2-プロパノール、2-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシ-2-プロパノール等が挙げられ、β-ジケトンの例には、2,4-ペンタンジオン(=アセチルアセトン)、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-イソプロパル-2,4-ペンタンジオン、2,2-ジメチル-3,5-ヘキサジオン等がある。β-ジケトンとしてはアセチルアセトンが好ましい。

【0053】第1の方法でも説明したように、下層の導電層形成用の塗料は、溶媒と上記2種類の粉末以外に、膜補強剤として、アルコキシチタン（その加水分解物でもよい）およびチタンカップリング剤から選ばれた少なくとも1種のチタン化合物を含有することが好ましい。このチタン化合物の種類や添加量は、第1の方法について説明した通りである。

【0054】この塗料はさらに、他の添加成分を含有しているもよい。かかる添加成分の例には、界面活性剤（カチオン系、アニオン系、ノニオン系）、pH調整剤（有機酸または無機酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタル酸、塩酸、硝酸、過塩素酸等、或いはアミン）、少量の有機樹脂などがある。

12

【0055】この塗料の粘度は好ましくは0.8~10 cps、より好ましくは0.5~5 cpsである。塗料中に分散させた金属微粉末と黒色粉末の分散安定性を良好に保持するには、液pHが4.0~10、特に5.0~8.5の範囲内であることが好ましい。

【0056】この塗料の塗布方法および形成される2種類の粉末からなる下層皮膜の膜厚は、第1の方法と同様でよい。塗料がバインダーを含有していないため、この塗料から形成される粉末皮膜の膜厚は塗料中の金属微粉末と黒色粉末の合計濃度に依存する。従って、この合計濃度は、使用する塗布方法に応じて、所定の膜厚の下層皮膜が形成されるように選択すればよいが、通常は0.5~20重量%の範囲内であり、好ましくは1.0~5重量%の範囲内である。

【0057】下層の導電層形成用の、アルコキシシランを含有しない塗料を基体表面に塗布した後、適宜手段で溶媒を蒸発させ、実質的に上記2種類の粉末からなる皮膜を基体上に形成する。この溶媒の蒸発は、使用した溶媒の沸点に応じて、無加熱または加熱により実施することができる。例えば、塗布をスピンコート法で行う場合には、溶媒の種類にもよるが、回転時間を十分にとれば、加熱せずに回転中に溶媒を蒸発させることができる。なお、溶媒の蒸発は完全に行う必要はなく、溶媒が一部残っていてもよい。

【0058】その後、上層形成用の塗料を塗布する。この塗料は、第1の方法と同様に、アルコキシシランまたはその加水分解物の溶液からなり、使用する溶媒は第1の方法に用いる塗料と同様でよい。第2の方法では、上層形成用の塗料が、下層の粉末皮膜の粒子間の間隙に浸透し、この塗料の塗布後に上層と下層を一度に焼付けることにより、粉末がシリカで緊密に結合された高屈折率の下層の導電層が形成される。一方、下層に浸透しなかった上層塗料が、この導電層を被覆する低屈折率のシリカ質の上層を形成するので、目的とする低反射性が確保される。所望により、浸透性の調整のための界面活性剤などの添加剤を、この塗料に添加することができる。

【0059】第2の方法では、下層と上層の焼付けを一度に実施するので、焼付け中のアルコキシシランの加水分解を促進させるため、アルコキシシランを加水分解物として用いることが好ましく、特にシリカゾルと呼ばれる状態のものを使用することが好ましい。シリカゾルは、アルコキシシランを酸触媒（好ましくは塩酸または硝酸）の存在下で室温または加熱下に加水分解させることにより調製することができる。

【0060】シリカゾルを使用する場合、上層形成用の塗料中のシリカゾル濃度は、SiO₂換算で0.5~2.5重量%の範囲内が好ましい。この塗料の粘度は好ましくは0.8~10 cps、より好ましくは1.0~4.0 cpsである。シリカゾル濃度が低すぎると、下層の粉末の結合や上層の膜厚が不十分となり、高すぎると成膜精度が低下し、

た。

【0071】膜特性の評価

膜厚：各層の膜厚はSEM断面により測定した。

表面抵抗：四探針法（ロレスタAP：三菱油化製）により測定した。

光透過率（全可視光線透過率）：自記分光光度計（U-40.00型：日立製作所製）により測定した。

ヘーズ：ヘーズメーター（HGM-3D：スガ試験機製）により測定した。

【0072】可視光最低反射率：ガラス基体の背面に、10
黒色ビニールテープ（No.21：日東電工）を貼り、50℃で30分保温してブラックマスクを形成した後、自記分光光度計によって12°の正反射による可視域波長の反射スベ*

*クトルを測定した。この反射スペクトルから、視感度の高い500～600 nmにおける反射率の最小値を求め、これを最低反射率とした。

【0073】以上の試験結果も表1に併せて示す。また、試験No. 7の本発明例の透明黒色性導電膜（Ag微粉末とチタンブラック粉末とを含有）の透過スペクトルおよび反射スペクトルを図1(a)および(b)に、試験No. 13の比較例の透明黒色性導電膜（ITO粉末とチタンブラック粉末とを含有）の透過スペクトルおよび反射スペクトルを図2(a)および(b)に示す。

【0074】

【表1】

区分	試験No.	下層形成用塗料の組成（部は重量部、残部は溶媒）						膜厚 (nm)		膜特性				
		金属微粉末		黒色粉末		粉末合計 wt%	有機化合物		下層 導電層	上層 シタ層	表面抵抗 (Ω/\square)	光透過率 (%)	ヘーズ (%)	最低反射率 (%)
		種類	部	種類 ¹	部		種類	wt%						
本発明例	1	Cu	95	TiO ₂ ・ _{0.01} Nb ₂ O ₅	5	2.8	a	1.0	530	85	1.5×10^3	75.5	0.6	0.98
	2	Cu-Ag ²	85	"	15	3.1	なし	—	600	65	7.0×10^2	68.8	0.7	0.95
	3	Ni	77	"	23	3.2	b	2.0	220	70	5.5×10^3	69.5	0.8	0.91
	4	Ni-Ag ⁴	80	"	20	1.8	なし	—	280	75	8.5×10^2	60.8	0.7	0.93
	5	W/Ag ⁵	85	TiO ₂ ・ _{0.01} Nb ₂ O ₅	15	2.2	なし	—	210	80	1.0×10^3	63.3	0.6	0.90
	6	Ag-Pd/ATO ⁶	20	"	80	2.0	c	0.1	70	95	2.1×10^4	81.1	0.4	0.76
	7	Ag	80	TiO ₂ ・ _{0.01} Nb ₂ O ₅	20	2.4	c	0.1	92	105	1.3×10^3	68.8	0.3	0.68
	8	Ag	65	"	35	1.4	なし	—	84	95	3.5×10^2	80.5	0.3	0.78
	9	Ag	83	マグネタイト	17	1.6	なし	—	68	90	7.5×10^2	71.8	0.4	0.71
	10	Ag	70	カーボンブラック	30	1.8	なし	—	105	85	6.6×10^2	70.1	0.3	0.77
	11	Au-Pd ⁷	5	TiO ₂ ・ _{0.01} Nb ₂ O ₅	95	0.7	なし	—	65	90	6.1×10^3	77.8	0.3	0.85
比較例	12	ITO	100	なし	—	1.7	なし	—	95	90	9.8×10^3	96.8	0.1	0.81
	13	ITO	85	TiO ₂ ・ _{0.01} Nb ₂ O ₅	15	2.2	なし	—	80	85	5.5×10^4	97.0	0.2	0.77
	14	ATO	88	"	12	2.0	なし	—	110	90	7.6×10^5	86.7	0.3	0.89

(注) 1：チタンブラックはTiO₂N₂の組成で示す；

3：Cu-45wt%Ag合金； 4：Ni-68wt%Ag合金；

6：Ag-60wt%Pd合金70wt%とATO30wt%との混合粉末、

2：金属微粉末と黒色粉末の合計量に対する重量%；

5：W28wt%とAg72wt%との混合粉末；

7：Au-20%Pd合金

【0075】表1からわかるように、本発明例では、下層導電層の膜厚が約65～600 nmの広い範囲にわたっている（入/4から大きくはずれる場合がある）にもかかわらず、得られた導電膜は1%以下の可視光最低反射率、1%以下のヘーズ、60%以上の全可視光線透過率を示し、視認性に優れた低反射性の膜であることがわかる。また、膜の表面抵抗は、金属微粉末の種類や黒色粉末との割合によって、 $10^0 \Omega/\square$ 台から $10^5 \Omega/\square$ 台まで広範囲に変動した。即ち、要求される電磁波シールド性に応じて膜の導電性を変化させることができ、厳しい電磁波シールド性を満たすのに必要な $10^0 \sim 10^5 \Omega/\square$ 台の表面抵抗を持つ、非常に低抵抗の透明黒色性導電膜も得ることができることがわかる。

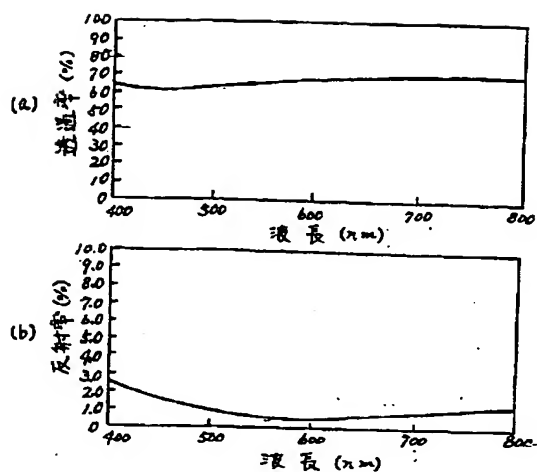
【0076】これに対し、導電性粉末としてITO粉末を使用した場合には、透明性は高くなるものの、導電性がせいぜい $10^3 \Omega/\square$ 台の表面抵抗と低く、厳しい電磁波シールド性の要求を満たすことができないことがわか※50

※る。ATO粉末を使用した場合には、表面抵抗が $10^6 \Omega/\square$ 台と非常に高く、帯電防止能は付与できても、電磁波シールド性は発揮しえない。

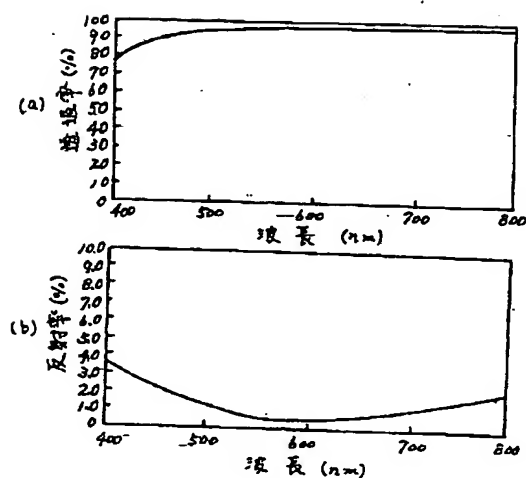
【0077】図1(a)に示す本発明例の透明黒色性導電膜（導電性粉末がAg粉末）の透過スペクトルから、透過率が可視域全体で約65%前後のほぼ一定に抑えられているので、膜が黒色味を帯びていることがわかる。また、図1(b)に示すこの透明黒色性導電膜の反射スペクトルを図2(b)に示す比較例（導電性粉末がITO粉末）の反射スペクトルと比較すると、可視域末端の400 nmおよび800 nm付近の反射率は、本発明例の導電膜の方が比較例より低く、低反射性による視認性の向上効果は、ITO粉末を使用した場合よりかえって大きくなることがわかる。

【0078】（実施例2）本実施例では、上述した第1の方法により2層構造の透明黒色性導電膜をガラス基体上に形成した。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

H01B 1/22
5/14
H01J 9/20
29/88
H05K 9/00

F1

H01B 5/14 A
H01J 9/20 A
29/88
H05K 9/00 V
G02B 1/10 A